Ueber Condensationsprodukte

aus

Amidoguanidin mit Aldehyden, gechlorten Aldehyden und Diketonen der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Dralle

aus Hamburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1894.

Ueber Condensationsprodukte

aus

Amidoguanidin mit Aldehyden, gechlorten Aldehyden und Diketonen der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Dralle

aus Hamburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1894.

Meinen theuren Eltern

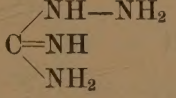
in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. J. Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrath Professor Dr. A. von Baeyer und Herrn Professor Dr. P. Groth für das rege Interesse, das sie meinen Studien stets geschenkt haben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

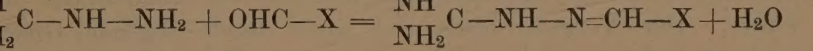
Nachfolgende Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. J. Thiele und im Anschluss an seine Arbeit über Nitro- und Amidoguanidin[1]) unternommen. Thiele führt in seiner Arbeit an, dass das Amidoguanidin als substituirtes Hydrazin gemäss der Struktur:



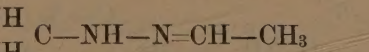
die Fähigkeit besitzt, mit Aldehyden unter Wasserabspaltung Verbindungen einzugehen. Näher untersucht hat er derzeit nur die Benzaldehydverbindung.

Die vorliegende Arbeit umfasst weitere Condensationsprodukte des Amidoguanidins und zwar mit Aldehyden, gechlorten Aldehyden sowie α-, β- und γ-Diketonen der Fettreihe. Auch die Entstehung und Constitution dieser Verbindungen steht im Einklang mit dem Hydrazincharakter des Amidoguanidins.

Die Reaction verläuft bei dem Acetaldehyd sowie auch bei Mono- und Trichloraldehyd nach der allgemeinen Gleichung:

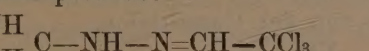


So habe ich aus Acetaldehyd und Amidoguanidinnitrat das einfache Hydrazon:



in Form seines Nitrats erhalten. Dasselbe wird schon durch Kochen in wässriger Lösung theilweise wieder in seine Componenten gespalten. Das Chlorhydrat und die Base der Acetaldehydverbindung konnten infolge der leichten Löslichkeit und Zersetzlichkeit nicht isolirt werden.

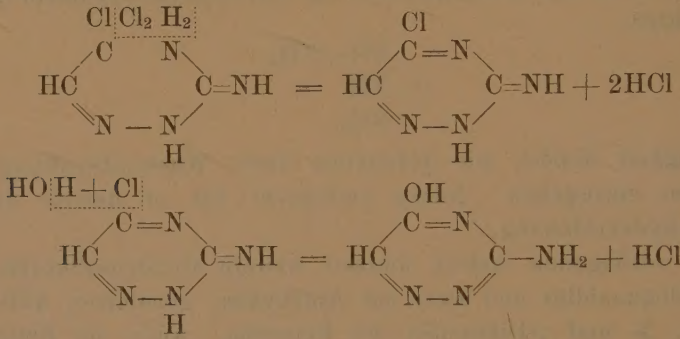
Aus Chloralhydrat und Amidoguanidinsalz entsteht in der Kälte das einfache Condensationsprodukt:



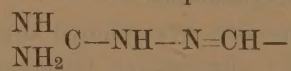
1) Thiele, Ann. d. Chem. 270, 1.

Durch Kochen, langsam schon bei längerem Stehen spaltet diese Chloralverbindung Chlorwasserstoff ab unter Bildung eines chlorfreien Körpers.

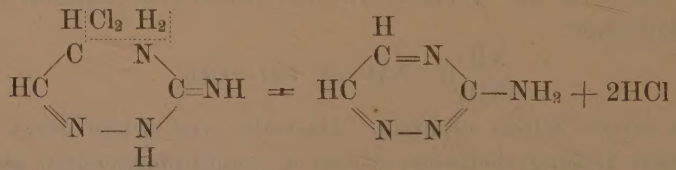
Man konnte annehmen, dass in diesem Chloralamidoguanidin zwei Chloratome mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe unter Bildung von Chlorwasserstoff austreten, Ringschliessung einträte und zugleich das dritte Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht würde. Der restirende Wasserstoff an dem einen Stickstoff der Hydrazingruppe könnte zum Imid wandern. Es würde so ein Amidooxytriazin entstehen und die Phasen dieser Reaction liessen sich folgendermassen veranschaulichen:



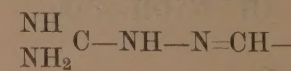
Man hätte weiter erwarten können, dass aus Dichloraldehyd und Amidoguanidin ein Condensationsprodukt von der Constitution:



entstände, welches nach analoger Reaction ein Amidotriazin liefern würde. Der Vorgang liesse sich etwa durch folgende Gleichung verdeutlichen:

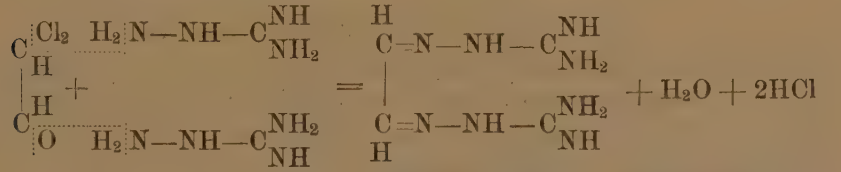


Es hat sich jedoch durch die nachfolgenden Untersuchungen ergeben, dass diese Annahmen falsch sind. — In dem Condensationsprodukt mit Trichloraldehyd werden die Chloratome beim Kochen mit Wasser gegen Hydroxyl und Sauerstoff ausgetauscht und es entsteht eine Carbonsäure von der Constitution:



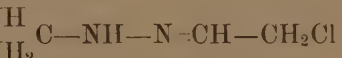
Entsprechend dem basischen und zugleich sauren Charakter bildet diese Amidocarbonsäure sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze. Dass der Körper eine Carbonsäure und kein Amidooxytriazin ist, wird dadurch bewiesen, dass er sich nach der gewöhnlichen Methode verestern lässt und dass dieser Ester durch Verseifung die Carbonsäure zurückliefert. — Ich will diese Amidocarbonsäure Amidoguanidinglyoxylsäure nennen, da sie auch aus Amidoguanidin und Glyoxylsäure entstehen müsste.

Auch Dichloraldehyd reagirt mit Amidoguanidin nicht unter Ringschliessung, sondern gibt ein Dihydrazon, indem sich ein Molekül Dichloraldehyd mit zwei Molekülen Amidoguanidin unter Austritt von Wasser und Chlorwasserstoff verbindet. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Eine einfache Verbindung gleicher Moleküle Amidoguanidin und Dichloraldehyd entsteht selbst in der Kälte und bei Anwendung berechneter Mengen der Componenten nicht.

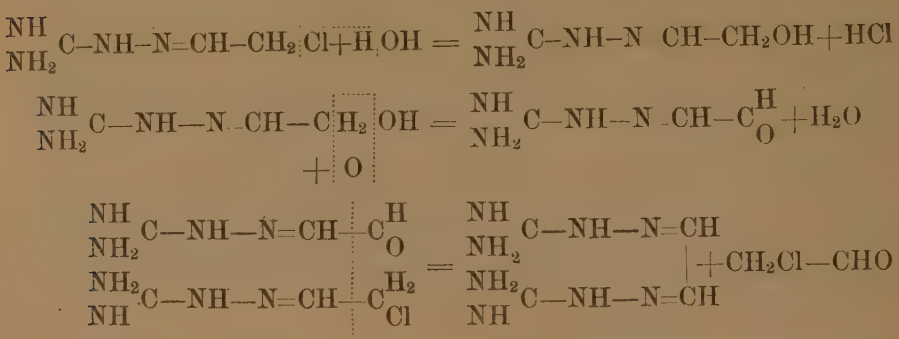
Wie Dichloraldehyd wirkt auch Glyoxal und gibt dasselbe Dihydrazon, welches ich deshalb Glyoxalamidoguanidin genannt habe. Es ist eine starke Base und gibt mit Säuren wohl charakterisirte Salze. Aus Monochloraldehyd und Amidoguanidinnitrat ensteht in der Kälte das einfache Hydrazon:



in Form des Nitrats. Das Chlorhydrat und die Base dieses Monochloraldehydamidoguanidins sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und ausserdem sehr zersetzlich. Sie konnten deswegen nicht isolirt werden.

Das Nitrat dieses Hydrazons geht durch Kochen in wässriger Lösung in dasselbe Dihydrazon über, welches aus Amidoguanidin und Dichloraldehyd oder Glyoxal resultirt. Es wird nämlich in einem Molekül Monochloraldehydamidoguanidin das Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht. Der so entstehende Alkohol geht durch Oxydation in den Aldehyd über. Schliesslich reagirt dieses intermediär gebildete Glycolaldehydamidoguanidin mit einem zweiten Molekül Monochloral-

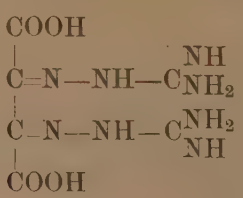
dehydamidoguanidin und es bildet sich unter Abspaltung von Monochloraldehyd das besagte Dihydrazon. Die Phasen der Reaction lassen sich etwa folgendermassen veranschaulichen:



Es entspricht diese Umwandlung vollständig dem Osazoncharakter des Glyoxalamidoguanidins. Die Osazone entstehen bekanntlich ausser durch Condensation von Diketonen oder Dialdehyden auch von Ketonalkoholen oder Aldehydalkoholen mit Hydrazinen unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Atome Wasserstoff.

Im Gegensatz zu den Verbindungen des Acetaldehyds und des Monochloraldehyds mit Amidoguanidin sind das Glyoxalamidoguanidin und die Amidoguanidinglyoxylsäure sehr beständige Verbindungen, welche in die Componenten zu spalten, nicht gelang.

Um ein Analogon der Amidoguanidinglyoxylsäure zu erhalten, habe ich Amidoguanidin mit Dioxyweinsäure condensirt. Diese Amidoguanidindioxyweinsäure von der Constitution:



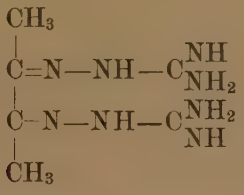
bildet ebenfalls sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze und verhält sich nach ihren und der Salze Eigenschaften ganz wie die Amidoguanidinglyoxylsäure.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus der Amidoguanidinglyoxylsäure ein Körper von der empirischen Formel $C_3N_4H_6O$ erhalten, dessen Constitution wegen seiner Indifferenz nicht festgestellt werden konnte. Es ist eine Base, welche wie auch ihr

Chlorhydrat bis 360° weder schmilzt noch sich bräunt. Das Nitrat schmilzt bei 270°. Es dürfte hier vielleicht eine Ringschliessung eingetreten sein.

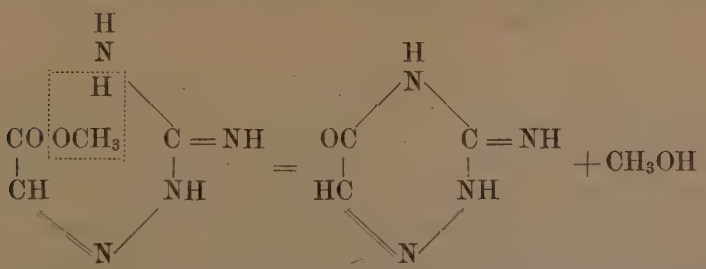
Wegen schlechter Ausbeute wurde auf die Untersuchung eines Körpers nicht näher eingegangen, welcher sich ebenfalls aus der Amidoguanidinglyoxylsäure durch längeres Kochen in alkalischer Lösung bildet. Es entwickelt sich bei der Reaction Ammoniak. Trotzdem wurden bei der Analyse über 42 % N gefunden.

Als Analogon der Acetaldehydverbindung kann das Condensationsprodukt von Diacetyl mit Amidoguanidin gelten. Diacetylamidoguanidin von der Constitution:



ist wie das Glyoxalamidoguanidin eine starke Base. Wie dieses fällt es die meisten Metallsalze. Mit Säuren gibt es schön krystallisirende Salze. Das Chlorhydrat bildet wie die meisten dieser Dihydrazone ein Platindoppelsalz.

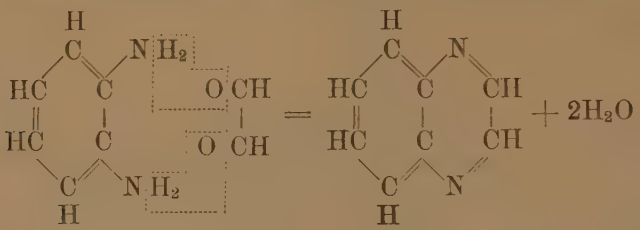
Ebensowenig wie beim Chloral und Dichloraldehyd gelang es, aus diesen α-Dialdehyden oder Diketonen mit Amidoguanidin sechsgliedrige Ringe, Triazine zu erhalten. Auch wenn man gleiche Moleküle anwendet, bilden sich Dihydrazone. Man könnte ferner erwarten, dass sich aus dem Ester der Amidoguanidinglyoxylsäure durch Abspalten von Alkohol ein Triazin bilden würde. Der Vorgang liesse sich durch folgende Gleichung darstellen:



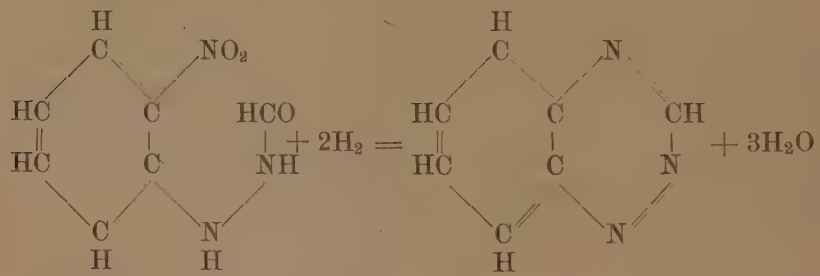
und wäre als eine innerhalb des Moleküls stattfindende Amidbildung anzusehen. Jedoch durch Behandlung des salzsauren Esters mit al-

koholischem Ammoniak entsteht nur der freie Ester. Es konnte weder eine ringförmige Verbindung, ein Triazin, noch auch das Amid der Amidoguanidinglyoxylsäure gefunden werden.

Es scheint also, als ob Triazine auf diese Weisen nicht enstehen. Das Ausbleiben der Ringbildung ist höchst auffällig. Gibt es doch viele Fälle in der organischen Chemie, wo sich solche Ringe, in welchen mehrere Methingruppen durch Stickstoff vertreten sind, mit äusserster Leichtigkeit bilden. So entstehen die Chinoxaline [1]) aus o-Phenylendiaminen und α-Diketonen. Die Muttersubstanz, das Chinoxalin, bildet sich aus o-Phenylendiamin und Glyoxal nach der Gleichung:



Auch eine grosse Reihe von Triazinen existirt, welche durch Ringschliessung entstanden sind. So wird das Benzotriazin [2]) aus der Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten. Die folgende Gleichung veranschaulicht diesen Vorgang:



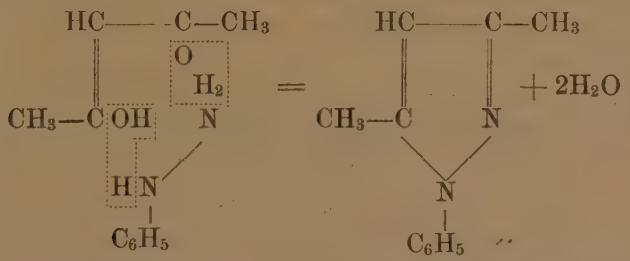
Auch hat Herr Bihan neuerdings Triazine aus Amidoguanidin und α-Diketonen der aromatischen Reihe dargestellt. Er wird diese Untersuchungen demnächst veröffentlichen. Jedoch enthalten alle bis jetzt bekannten Triazine ein aromatisches Radikal und ist dies vielleicht ein Grund, wesshalb nach den oben beschriebenen Reactionen, bei welchen Aldehyde und α-Diketone der Fettreihe verwendet wurden,

1) Ber. 17, 319 und 18, 1228.
2) Ber. 22, 2806.

keine Triazine entstehen. Es scheint, dass sich Triazine leichter bilden, wenn eine der Componenten schon einen sechsgliedrigen Ring enthält.

Die nachfolgende Untersuchung ergab ferner, dass sich dagegen fünfgliedrige Ringe aus Amidoguanidin mit β- und γ-Diketonen der Fettreihe äusserst glatt und leicht bilden. Und zwar entstehen mit β-Diketonen Pyrazolderivate.

Es verhält sich hier das Amidoguanidin analog dem Phenylhydrazin, welches ebenfalls mit β-Diketonen Pyrazolverbindungen liefert. So entsteht aus Phenylhydrazin und Acetylaceton das 1-3-5-Phenyldimethylpyrazol [1]), wie folgende Gleichung angibt, in welcher statt der Diketonform des Acetylacetons die Ketonhydroxylform angenommen ist:

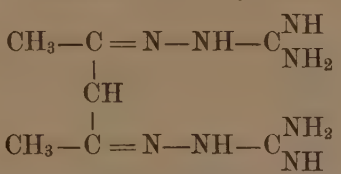


Die aus Amidoguanidin und β-Diketonen dargestellten Pyrazolderivate enthalten einen an Stickstoff gebundenen Carbonamidinrest

welcher sich durch Kochen in alkalischer Lösung leicht abspalten lässt.

Näher untersucht habe ich nur das Pyrazolderivat, welches aus Amidoguanidin und Acetylaceton entsteht.

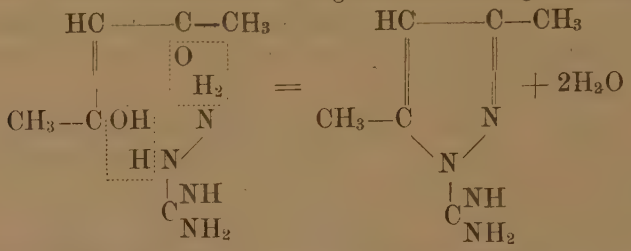
Aus der Einwirkung zweier Moleküle Amidoguanidin und einem Molekül Acetylaceton resultirt ein Dihydrazon von der Constitution:



Das Nitrat bildet grosse rhombische Krystalle, welche ich krystallographisch untersucht habe. Das Chlorhydrat und die Base konnten wegen der äusserst leichten Umwandlung dieses Dihydrazons in das

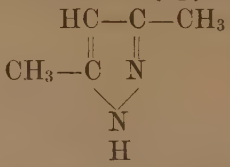
1) Ber. 20, 1104.

Ayrazolderivat nicht dargestellt werden. Nimmt man gleiche Moleküle Pmidoguanidin und Acetylaceton, so tritt Ringschliessung ein und es entsteht in diesem Falle das 3-5-Dimethylpyrazol-1-carbonamidin. Der Verlauf der Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

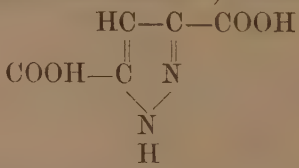


Das Nitrat bildet schöne monosymmetrische Krystalle, welche ich ebenfalls gemessen habe. Es gelang selbst in der Kälte und bei Anwendung gleicher Moleküle der Componenten nicht, ein Monohydrazon zu gewinnen.

Durch Abspalten des Carbonamidinrestes aus dem Dimethylpyrazolcarbonamidin wurde das 3-5-Dimethylpyrazol erhalten,



welches schon Marchetti aus dem 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol durch Abspalten des Phenylradikals mittels Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt hat.[1]) Er hat aus dem Dimethylpyrazol durch Oxydation die 3-5-Pyrazoldicarbonsäure[2]) erhalten:



Dieselbe 3-5-Pyrazoldicarbonsäure haben auch Buchner und Papendieck aus dem Ester durch Verseifung mit Natronlauge isolirt.[3]) Der Ester wurde durch Condensation aus Dibrompropionsäureester mit Diazoessigester und auch aus dem Pyrazolindicarbonsäureester mittels methylalkoholischen Kalis erhalten.

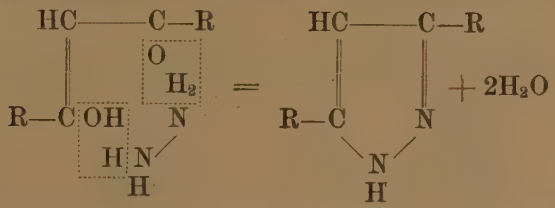
1) Ber. 25. Ref. 163 und Atti. d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1891. II. Sem. 372—377.

2) Ber. 25. Ref. 744 und Atti. d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1892. I. Sem. 356—362. Ber. 26. Ref. 603 und Gazz. chim. 23. 1. 567—569.

3) Ann. d. Chem. 273, 246.

Auch ich habe die Oxydation des Dimethylpyrazols wiederholt und die Angaben von Buchner und Papendieck bestätigt gefunden.

Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, gelangte eine Patentschrift[1]) von L. Knorr in meinen Besitz, welche die Darstellung von Pyrazolderivaten aus Hydrazin mit β-Dialdehyden, Diketonen und Ketoaldehyden behandelt. Es findet diese Condensation nach der allgemeinen Gleichung, in welcher R ein Wasserstoffatom oder ein einwerthiges Alkoholradikal bezeichnet, statt:

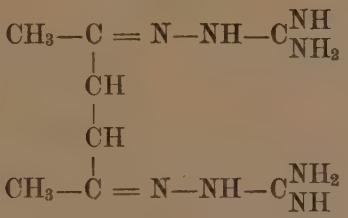


Unter anderen Pyrazolderivaten hat Knorr auch das 3-5-Dimethylpyrazol, welches er aus Hydrazin und Acetylaceton erhalten hat, und die 3-5-Pyrazoldicarbonsäure, welche er durch Oxydation aus der Monomethylpyrazolcarbonsäure gewann, dargestellt.

Die Angaben von Knorr stimmen mit den meinigen vollkommen überein.

Die so ausserordentlich leichte Bildung eines Pyrazolderivates aus Amidoguanidin steht in bester Uebereinstimmung mit der Annahme, dass diese Base die primäre Hydrazingruppe —NH—NH_2 und nicht die secundäre =N—NH_2 enthält. Im letzteren Falle müsste man, um die Bildung eines Pyrazolderivates zu erklären, die Wanderung eines Wasserstoffatoms annehmen, die allerdings nicht unmöglich wäre.

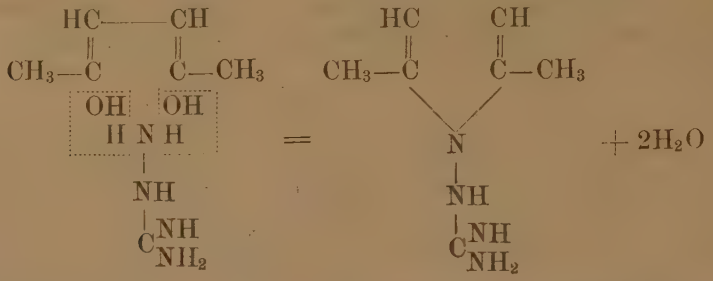
Ein Pyrrolderivat entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus Amidoguanidin und Acetonylaceton. Ein Molekül Acetonylaceton und zwei Moleküle Amidoguanidin ergeben wieder ein Dihydrazon von der Constitution:



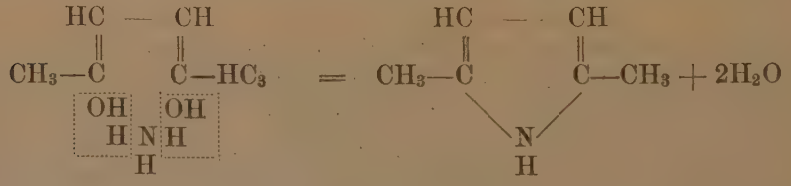
1) D. P. A. K. 11084. Kl. 12. Siehe auch: Ber. 27. 1097.

Die Base verhält sich wie die bisher beschriebenen Dihydrazone. Sie fällt die meisten Metallsalze. Ihr Chlorhydrat bildet ein Platindoppelsalz.

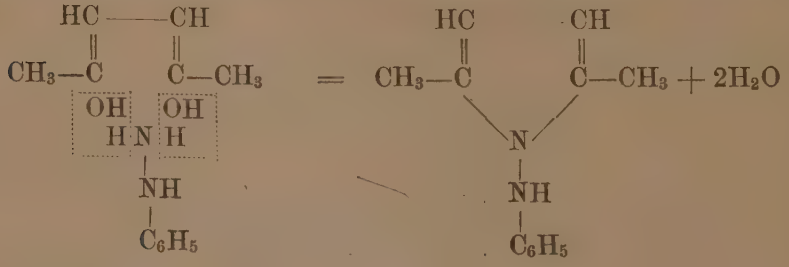
Gleiche Moleküle Acetonylaceton und Amidoguanidin condensiren sich dagegen, besonders leicht in alkoholischer Lösung, zu einem Pyrrolderivat, wie es folgende Gleichung angibt.



Es verhält sich bei dieser Reaction das Amidoguanidin wie ein substituirtes Ammoniak. Ammoniak und primäre Amine geben nämlich mit γ-Diketonen ebenfalls Pyrrolderivate. So entsteht aus Ammoniak und Acetonylaceton das 3-5 Dimethylpyrrol.[1]) Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

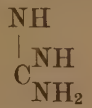


Auch aus dem Phenylhydrazin mit Acetonylaceton entsteht bei Anwendung äquivalenter Mengen ein Pyrrolderivat und zwar das Phenylamidodimethylpyrrol[2]) wie es folgende Gleichung andeutet:



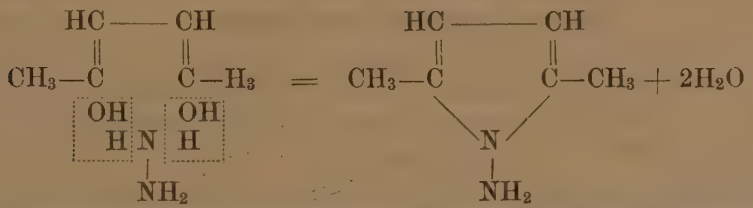
1) Paal Ber. 18, 58, 367.
2) Ber. 22, 170.

Das Pyrrolderivat, welches aus Amidoguanidin und Aceton resultirt, ist ein n-Guanyl 1-4-Dimethylpyrrol, worin ich die Gruppe



mit „Guanyl“ bezeichne. Es sind die Base, das Nitrat und Chlorhydrat dargestellt worden.

Die Gruppe $C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$ wie beim Pyrazolderivat abzuspalten uud zum n-Amidodimethylpyrrol zu gelangen, glückte nicht. Es wird sich aber das n-Amidodimethylpyrrol vielleicht direct aus Acetonylaceton und Hydrazin darstellen lassen, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:



Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass das Amidoguanidin vollständigen Hydrazincharakter besitzt und zwar sich wie ein substituirtes Hydrazin, etwa ähnlich dem Phenylhydrazin verhält. Die Constitution des Amidoguanidins wäre dementsprechend:

$$\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}C.HN{-}NH_2$$

Entgegen dem Phenylhydrazin jedoch, haben die Condensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen noch ausgesprochenen basischen Charakter vermöge des Carbonamidinrestes und entstehen in neutraler, leichter noch in schwach saurer Lösung.

Experimenteller Theil.

Acetaldehydamidoguanidinnitrat.

$$HNO_3 . \frac{NH}{NH_2} C—NH—N=CH—CH_3.$$

Eine concentrirte wässrige Lösung von Amidoguanidinnitrat wird mit einem Ueberschuss von Acetaldehyd, der aus Paraldehyd durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen wurde, versetzt. Die Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, bis sich die Aldehydverbindung ausscheidet. Dieselbe wird abgesaugt und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet kleine prismatische Säulen, welche auf Thon an der Luft getrocknet werden und bei 144° schmelzen.

0,3401 g Substanz gaben 0,2770 g CO_2 und 0,1723 g H_2O 0,07425 g Substanz[1]) gaben 27,9 ccm N bei B = 722,5 mm; t = 9°; c = 1,1427.

Berechnet für $C_3N_4H_8 . HNO_3$:		Gefunden:
C	22,09	22,21 %
H	5,52	5,63
N	42,94	42,94

Das Condensationsprodukt ist in kaltem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in heissem Wasser sowie in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser tritt starker Aldehydgeruch auf und es findet theilweise Rückwärtsspaltung in Amidoguanidin und Aldehyd statt. Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung erst allmählich, während Amidoguanidinnitrat sofort reducirt. Mit der berechneten Menge Barythydrat wird aus

1) Bei den Stickstoffanalysen habe ich die Kalilauge 1:3 genommen und den Barometerstand nicht reducirt. c bezeichnet den Correctionsfactor.

dem Nitrat die Base freigemacht. Indessen gelang es nicht durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol die Base rein zu erhalten. Ebensowenig konnte das Clorhydrat wegen seiner Zersetzlichkeit und äusserst leichten Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln isolirt werden.

Chloralamidoguanidinnitrat.

$$HNO_3 . \frac{NH}{NH_2} C—NH—N=CH—CCl_3 + H_2O.$$

Eine concentrirte Lösung von 137 Thl. reinem Amidoguanidinnitrat wird mit einer concentrirten Lösung von 165,5 Thl. Chloralhydrat versetzt. Man lässt einige Tage stehen. Es krystallisirt das Nitrat in schönen weissen prismatischen Krystallen aus. Dieselben werden von der Mutterlauge befreit, zerrieben und aus Wasser von ca. 40° umkrystallisirt. Das Nitrat wird auf Thon an der Luft getrocknet und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 113°.

0,2458 g Substanz gaben 54,4 ccm N bei B = 716 mm; t = 12°; c = 1,1174.

Berechnet für $C_3N_4H_5Cl_3 . HNO_3 + H_2O$:	Gefunden:
N 24,60	24,73 %

Das Krystallwasser konnte bei der grossen Zersetzlichkeit der Substanz nicht bestimmt werden. Beim Liegen an der Luft, schneller beim Kochen, spaltet das Condensationsprodukt Chlorwasserstoff ab und geht über in die Amidoguanidinglyoxylsäure. Gegen Alkalien verhält sich das Nitrat wie das Chlorhydrat.

Chloralamidoguanidinchlorhydrat.

$$HCl . \frac{NH}{NH_2} C—NH—N=CH—CCl_3 + 2H_2O.$$

Eine concentrirte Lösung von 110,5 Thl. reinem Amidoguanidinchlorhydrat wird in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von 165,5 Thl. Chloralhydrat versetzt. Man lässt im Vacuumexsiccator eindunsten. Es erstarrt die Lösung nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei, welcher auf Thon von seiner Mutterlauge befreit wird. Man krystallisirt aus wenig Wasser von ca. 30° um. Es tritt geringe Gelbfärbung ein, welche indessen nichts schadet. Das Chlorhydrat bildet schöne taflige, scheinbar monosymmetrische Krystalle. Zur Analyse werden dieselben gepulvert, rasch mit Alkohol und Aether gewaschen und kurze Zeit auf Thon an der Luft getrocknet. Die

Substanz schmilzt bei 83—84° und schäumt bei 110° stark auf. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

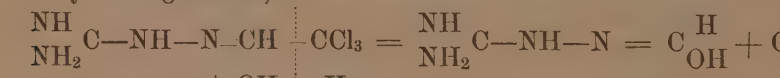
0,3325 g Substanz gaben 0,6934 g AgCl.

0,2570 g Substanz gaben 47,4 ccm N bei B = 710 mm; t = 10,5°; c = 1,1153.

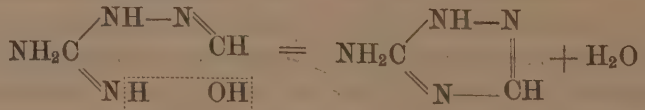
Berechnet für $C_3N_4H_5Cl_3 . HCl + 2H_2O$:		efunden:
Cl	51,45	51,59 %
N	20,29	20,57

Das Krystallwasser konnte wie beim Nitrat, der Zersetzlichkeit wegen, nicht bestimmt werden. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aether. Auch beim Liegen an der Luft, sowie beim Kochen verhält es sich wie das Nitrat, indem es in die Amidoguanidinglyoxylsäure übergeht.

Eine tiefergehende Zersetzung erleiden das Chlorhydrat und das Nitrat durch Alkalien. Im Ueberschuss mit Natronlauge versetzt, spalten die Salze schon beim Stehen in der Kälte Chloroform ab. Das gebildete Chloroform wird ausgeäthert und in die alkalische Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Neben Natriumbicarbonat findet sich im Niederschlag Amidoguanidinbicarbonat.[1]) Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst. Mit Kupfersulfat fällt das charakteristische Amidoguanidinkupfersulfat in violetten Kryställchen aus.[2]) Das Filtrat wird stark alkalisch gemacht und mit Permanganat bis zur bleibenden Grünfärbung versetzt. Der Ueberschuss des Permanganats wird zerstört. Das Filtrat vom Braunstein ist gelb gefärbt. Die Gelbfärbung rührt vielleicht von gebildetem Azotriazol her. Das Chloralamidoguanidin bildet wahrscheinlich unter Abspaltung von Chloroform primär Formylamidoguanidin,



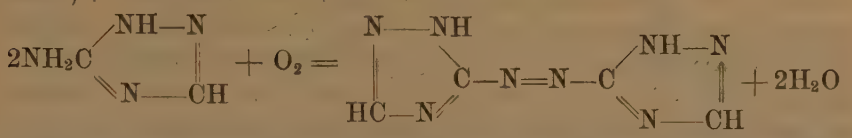
welches theils Amidoguanidin und Ameisensäure zurückbildet, theils in Amidotriazol übergeht.



1) Das durch seine Schwerlöslickeit ausgezeichnete Amidoguanidinbicarbonat $CN_4H_6.CO_3H_2$ ist schon seit längerer Zeit dargestellt, aber noch nicht beschrieben worden.

2) Ann. d. Chem. 270, 29.

Letzteres wird dann durch Oxydation mit Permanganat Azotriazol liefern,



ähnlich wie auch das Amidomethyltriazol unter denselben Umständen in das gelbgefärbte Azomethyltriazol übergeht.[1])

Amidoguanidinglyoxylsäure.

110,5 Theile Amidoguanidinchlorhydrat und 165,5 Theile Chloralhydrat werden in Wasser vollständig gelöst. Die Lösung wird am Rückflusskühler etwa eine Stunde gekocht. Nach einiger Zeit entwickelt sich Salzsäure. Die Flüssigkeit wird gelbroth, entfärbt sich wieder allmählich und ist nach vollendeter Reaction nur noch schwach gelb gefärbt. Wird allzulange gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit tief braun und muss dann zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht werden. Nachdem man, um die Salzsäure zu vertreiben, etwas eingedampft hat, versetzt man in der Hitze mit einer heissen Lösung von 328 Theile Natriumacetat. Der weisse kryptokrystallinische Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man die Amidoguanidinglyoxylsäure in Salzsäure, filtirt und fällt wieder heiss mit Natriumacetat. Die Ausbeute beträgt die Menge des angewandten Amidoguanidinchlorhydrats. Die Mutterlaugen scheiden beim Concentriren noch wenig unreine Amidoguanidinglyoxylsäure ab. Die Säure wird auf Thon im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und schmilzt unter Bräunung und Gasentwicklung bei 150—157°. Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens; Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,3656 g Substanz gaben 0,3263 g CO_2 und 0,1879 g H_2O.

0,1327 g Substanz gaben 45,6 ccm N bei B = 722 mm; t = 17,7°. c = 1,0998.

Berechnet für $C_3N_4H_6O_2 + H_2O$:		Gefunden:
C	24,32	24,34 %
H	5,41	5,71
N	37,84	37,79

1) Ber. 26, 2598.

Die Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht ausgeführt werden. Bis 100° tritt keine Gewichtsabnahme, bei 110° im Lufttrockenkasten Bräunung und Zersetzung ein. Die Salze enthalten ebenfalls Krystallwasser, welches sich nicht direct bestimmen liess. Nur das Silbersalz verliert sein Krystallwasser beim Trocknen, während der freie Methylester krystallwasserfrei ist. Diese Thatsachen berechtigen, für die Amidoguanidinglyoxylsäure folgende Formel aufzustellen:

$$\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} C—NH—N=CH—COOH + H_2O.$$

Die Säure ist in den organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich selbst in kochendem Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak. Wird die salzsaure Lösung deshalb mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt, so tritt zuerst Fällung ein, welche durch mehr Natronlauge oder Ammoniak wieder verschwindet. Leitet man in die alkalische Lösung Kohlensäure ein, so wird die Amidoguanidinglyoxylsäure allmählich ausgefällt. Ebenso scheidet sie sich aus der salzsauren Lösung mit Natriumcarbonat nach längerer Zeit in blättrigen Krystallen aus. Kocht man die alkalische Lösung 7 Stunden lang, so fällt mit Essigsäure nichts mehr aus. Es wird bei der Reaction Ammoniak entwickelt. Man säuert mit Salzsäure an und dampft ein. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus. Den gefärbten Auszug entfärbt man durch Kochen mit Thierkohle und fällt das Umwandlungsprodukt der Amidoguanidinglyoxylsäure mit Benzol aus. Smp. 183°.

0,1455 g Substanz gaben 57,7 ccm N bei B = 716 mm; t = 19,8°; c = 1,0733.

Gefunden: 42,56 % N.

Indess ist die Ausbeute sehr schlecht, weshalb die weitere Untersuchung dieses Körpers aufgegeben wurde.

Es gelang nicht, die Amidoguanidinglyoxylsäure durch Kochen mit Benzaldehyd in Benzalamidoguanidin und Glyoxylsäure zu spalten. [1])

Von starken Oxydationsmitteln wird die Säure unter Gasentwickelung angegriffen. Sie müsste auch durch Condensation von Amidoguanidin mit Glyoxylsäure entstehen. Wegen der umständlichen Darstellung letzterer Säure habe ich darauf verzichtet, dagegen ein Analogon der Amidoguanidinglyoxylsäure die Amidoguanidindioxyweinsäure dargestellt.

1) Es war diese Spaltung um so eher zu erwarten, weil neuerdings Herr Stange die Acetonverbindung des analogen Semicarbazids durch Kochen mit Benzaldehyd in Benzalsemicarbazid und Aceton gespalten hat. Ber. 27, 32.

Salzsaure Amidoguanidinglyoxylsäure.

$$HCl \cdot \frac{NH}{NH_2} C{-}NH{-}N{=}CH{-}COOH + H_2O.$$

Die Amidoguanidinglyoxylsäure wird in nicht zu wenig rauchender Salzsäure heiss gelöst. Beim Erkalten erstarrt nach einiger Zeit die gesammte Flüssigkeit. Der Krystallbrei, weisse verfilzte Nadeln, wird abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen, welche das Salz in der Kälte nur schwer löst. Auf Thon an der Luft getrocknet, schmilzt die Substanz bei 197° unter Zersetzung.

0,5375 g Substanz gaben 0,4191 g AgCl.

0,1631 g Substanz gaben 43 ccm N bei B = 725,5 mm; t = 8°; c = 1,1526.

Berechnet für $C_3N_4H_6O_2 \cdot HCl + H_2O$:		Gefunden:
Cl	19,24	19,29 %
N	30,35	30,39

Auch hier liess sich die Bestimmung des Krystallwassers nicht ausführen. Bei 105° tritt keine Gewichtsabnahme, bei 120° Zersetzung ein. Das Chlorhydrat ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich, zerfällt, in Wasser gelöst, in Base und Salzsäure. Auch das Nitrat und Sulfat der Amidoguanidinglyoxylsäure sind in wässeriger Lösung unbeständig.

Salpetersaure Amidoguanidinglyoxylsäure.

$$HNO_3 \cdot \frac{NH}{NH_2} C{-}NH{-}N{=}CH{-}COOH + H_2O.$$

Die Amidoguanidinglyoxylsäure wird in verdünnter Salpetersäure heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrat aus. Auf Thon getrocknet, schmilzt die Substanz unter Verpuffung bei 182°.

0,2381 g Substanz gaben 73,2 ccm N bei B = 716,5 mm; t = 21,2°; c = 1,07055.

Berechnet für $C_3N_4H_6O_2 \cdot HNO_3 + H_2O$:		Gefunden:
N	33,18	32,91 %.

Auch hier konnte wie beim Sulfat das Krystallwasser nicht direct bestimmt werden.

Schwefelsaure Amidoguanidinglyoxylsäure.

$$H_2SO_4 \left(\frac{NH}{NH_2} C{-}NH{-}N{=}CH{-}COOH\right)_2 + 2H_2O.$$

Die Amidoguanidinglyoxylsäure wird in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in seidenglänzenden

Blättchen aus, welche, auf Thon getrocknet, unter Aufschäumen bei 136—137° schmelzen.

0,5679 g Substanz gaben 0,3494 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_3N_4H_6O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
S	8,12	8,44 %

Amidoguanidinglyoxylsaures Calcium.

$$\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} C—NH—N=CH—COO\,ca + H_2O.$$

148 Theile Amidoguanidinglyoxylsäure und 37 Theile Calciumhydroxyd werden mit wenig Wasser gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten fällt das Calciumsalz in farblosen Blättern aus, schneller noch, wenn man das Filtrat mit Alkohol versetzt. Zur Reinigung löst man das Salz in wenig Wasser und fällt mit Alkohol. Das Salz wird über Natronkalk im Exsiccator getrocknet.

0,5467 g Substanz gaben 0,0932 g CaO.

0,1390 g Substanz gaben 40,6 ccm N bei B = 722,5 mm; t = 9,5°; c = 1,1402.

Berechnet für $C_3N_4H_5O_2ca + H_2O$:		Gefunden:
Ca	11,98	12,18 %
N	33,53	33,30

Eine Bestimmung des Krystallwassers blieb resultatlos. Beim Trocknen bei 110° war keine Gewichtsabnahme zu beobachten. Bei 115° wird das Salz braun und zersetzt sich unter Ammoniakentwickelung. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes gibt mit Silbernitratlösung ein weisses Silbersalz, mit Kupfernitratlösung ein grünes Kupfersalz.

Amidoguanidinglyoxylsaures Baryum.

$$\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} C—NH—N=CH—COOba + 2H_2O.$$

148 Theile Amidoguanidinglyoxylsäure und 157,5 Theile Barythydrat werden mit wenig Wasser gekocht und heiss filtrirt. Das Baryumsalz krystallisirt beim Erkalten allmählich in farblosen Prismen aus, schneller noch, wenn man das Filtrat mit Alkohol versetzt. Zur Reinigung löst man, wie beim Calciumsalz, in wenig Wasser und fällt mit Alkohol. Das Salz wird auf Thon über Natronkalk im Exsiccator getrocknet.

I. 0,3381 g Substanz gaben 0,1673 g $BaSO_4$.

II. 0,3209 g Substanz gaben 0,1600 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3N_4H_5O_2ba + 2H_2O$:	Gefunden: I	II
Ba 29,34	29,09	29,32 %

Das Baryumsalz wird schon im Wassertrockenkasten unter Zersetzung braun.

Amidoguanidinglyoxylsaures Silber.

$$\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}C—NH—N=CH—COOAg + H_2O.$$

Das Calcium oder Baryumsalz wird in Wasser gelöst und mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Der weisse Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen. Es wurde desshalb die Silberbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelammonium und Glühen im Wasserstoffstrom ausgeführt.[1])

0,16025 g Substanz gaben 0,06765 g Ag.

Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 110° im Luftbad:

I. 0,1594 g Substanz gaben 0,0112 g H_2O;
II. 0,9078 g Substanz gaben 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_3N_4H_5O_2Ag + H_2O$:	Gefunden:
Ag 42,35	42,22 %
H_2O 7,06	I. 7,03 II. 7,11

Die Wasserbestimmung wurde mit zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt, von denen das eine aus dem Calciumsalz, das andere aus dem Baryumsalz hergestellt wurde. Kocht man das entwässerte Silbersalz mit verdünnter Salzsäure und filtrirt, so fällt aus dem Filtrat mit Natriumacetat reine Amidoguanidinglyoxylsäure aus.

Dies berechtigt im Verein mit der Thatsache, dass der freie Ester kein Krystallwasser enthält, zu obiger Formel der Amidoguanidinglyoxylsäure.

Salzsaurer Amidoguanidinglyoxylsäuremethylester.

$$HCl\,.\,\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}C—NH—N=CH—COOCH_3 + {}^1/_2H_2O.$$

Die Amidoguanidinglyoxylsäure wird in Methylalkohol suspendirt und Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt allmählich Lösung ein. Einige Zeit, nachdem alles gelöst ist, dunstet man im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure ein. Es bleiben weisse prismatische Krystalle

1) Thiele, Ann. d. Chem. 270, 19.

zurück, welche nach dem Trocknen in wenig Methylalkohol gelöst werden. Die Lösung wird filtrirt und der salzsaure Ester mit Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist der Ester analysenrein. Er wird auf Thon an der Luft getrocknet und schmilzt bei 106—108°. Um 160° tritt starke Gasentwickelung ein.

0,3979 g Substanz gaben 0,3725 g CO_2 und 0,1976 g H_2O.

0,39645 g Substanz gaben 0,2966 g AgCl.

0,19715 g Substanz gaben 52 ccm N bei B = 712,5 mm; t = 10°; c = 1,1218.

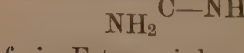
Die Wasserbestimmung ergab nach dreistündigem Trocknen bei 80° im Wassertrockenkasten:

0,3178 g Substanz gaben 0,0154 g H_2O.

Berechnet für $C_4N_4H_8O_2 . HCl + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	25,33	25,53 %
H	5,28	5,52
Cl	18,73	18,51
N	29,55	29,59
H_2O	4,75	4,85

Der salzsaure Methylester enthält also $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches er schon theilweise im Vacuumexsiccator verliert. Entwässert schmilzt er bei 110°. Er ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Durch Natriumacetat-, Natriumcarbonatlösung oder Natronlauge wird der Ester schon beim Stehen in der Kälte verseift, ist also sehr unbeständig. Im Rohr mit alkoholischem Ammoniak auf 160° eine Stunde erhitzt, wird er unter Rothfärbung verschmiert. Es gelang nicht, den Ester aus Amidoguanidinchlorhydrat und Dichloressigester, ebensowenig die Amidoguanidinglyoxylsäure aus Amidoguanidinchlorhydrat und Dichloressigsäure zu gewinnen.

Amidoguanidinglyoxylsäuremethylester.



Der freie Ester wird erhalten, wenn man sein Chlorhydrat mit alkoholischem Ammoniak versetzt und über Nacht stehen lässt. Der krystallinische Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung des Salmiaks mit wenig Wasser gewaschen. Es bleibt der freie Ester zurück, der in Alkohol und Wasser etwas löslich ist. Derselbe wurde nochmals in wenig Wasser aufgeschlemmt, abgesaugt und mit Alkohol

nachgewaschen. Auf Thon getrocknet, schmilzt der Ester unter Aufschäumen und Bräunung bei 187—188°.

0,2694 g Substanz gaben 0,3261 g CO_2 und 0,1383 g H_2O.

0,0774 g Substanz gaben 27,4 ccm N bei B = 710,5 mm; t = 13,5°; c = 1,1012.

Berechnet für $C_4N_4H_8O_2$:		Gefunden:
C	33,33	33,02 %
H	5,56	5,70
N	38,89	38,98

Der freie Ester ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und reagirt in wässsiger Lösung schwach alkalisch. Wie sein Chlorhydrat ist er gegen verseifende Mittel höchst unbeständig. Schon durch Kochen mit Wasser wird der freie Ester in Amidoguanidinglyoxylsäure und Methylalkohol gespalten.

Nitrat des Körpers $C_3N_4H_6O$.

Ein Körper von der empirischen Formel $C_3N_4H_6O$ entsteht durch Reduction aus der Amidoguanidinglyoxylsäure. 30 g dieser Säure werden in Wasser suspendirt und unter Erwärmen mit 100 g Zinn und 200 g concentrirter Salzsäure reducirt, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat eingedampft. Die Ausbeute an rohem Chlorhydrat, welches auf Thon von den Schmieren befreit wird, beträgt 22 g. Zur Ueberführung in das Nitrat, wird es in wenig warmen Wasser gelöst und mit Ammoniak die Base ausgeschieden, wobei die Lösung schmutzig blau gefärbt wird, was von einer Verunreinigung herrührt, welche schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung reducirt. Zur Reinigung wird die Base in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst. Beim Erkalten fällt das Nitrat in büscheligen kleinen Prismen aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser analysenrein. Das reine Nitrat, im Vacuumexsiccator getrocknet, schmilzt unter heftigem Aufschäumen bei 270°.

0,3792 g Substanz gaben 0,2847 g CO_2 und 0,1436 g H_2O.

0,0932 g Substanz gaben 32,3 ccm N bei B = 715; t = 8°; c = 1,1357.

Berechnet für $HNO_3 . C_3N_4H_6O$:		Gefunden:
C	20,34	20,48 %
H	3,95	4,21
N	39,55	39,36

Das Nitrat ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heissem Wasser.

Körper $C_3N_4H_6O$.

Die warme wässrige Lösung des Nitrats wird mit Ammoniak versetzt. Die Base fällt in asbestartigen kleinen Krystallen aus, welche abgesaugt, gut ausgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz im Vacuumexsiccator scharf getrocknet werden. Der Körper bleibt bis 360° weiss, ohne zu schmelzen.

0,3648 g Substanz gaben 0,4196 g CO_2 und 0,1800 g H_2O.

0,0828 g Substanz gaben 36 ccm N bei $B = 716$ mm; $t = 10°$; $c = 1{,}1274$.

Berechnet für $C_3N_4H_6O$:		Gefunden:
C	31,58	31,37 %
H	5,26	5,48
N	49,12	49,02

Der Körper ist unlöslich in den organischen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien, etwas löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung der Base reagirt alkalisch, ihre Salze neutral, während die Salze der Amidoguanidinglyoxylsäure mit Säuren sauer reagiren. Gegen Oxydationsmittel ist das Reductionsprodukt beständiger als die Amidoguanidinglyoxylsäure, indem es von Permanganat in saurer Lösung erst in der Wärme angegriffen wird. Die Reductionsbase wie die Amidoguanidinglyoxylsäure reduciren ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen. Das Reductionsprodukt wird ferner in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit ohne Färbung und Fällung unter Gasentwickelung zerstört. Die wässrige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid eine weisse Quecksilberverbindung, mit Pikrinsäure ein Pikrat in gelben mikroskopischen Zwillingskrystallen, welche bei 308° verpuffen.

Chlorhydrat des Körpers $C_3N_4H_6O$.

Die reine Base wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt. Das Chlorhydrat fällt krystallinisch aus und wird auf Thon an der Luft getrocknet. Es bleibt bis 360° weiss, ohne zu schmelzen.

1,0124 g Substanz gaben 0,8580 g AgCl (nach Carius).

Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 110° im Luftbad:

0,1448 g Substanz gaben 0,0154 g H_2O.

Berechnet für $C_3N_4H_6O \cdot HCl + H_2O$:		Gefunden:
Cl	21,07	20,96 %
H_2O	10,68	10,64

Das Chlorhydrat enthält also 1 Molekül Krystallwasser. Das entwässerte Salz ist hygroskopisch und zieht das Krystallwasser vollständig wieder an.

Platindoppelsalz des Körpers $C_3N_4H_6O$.

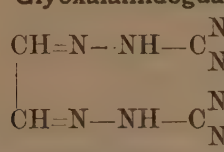
Das Chlorhydrat des Reductionsproduktes wird in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Es fällt das Platinsalz in schönen röthlich gelben Nädelchen aus, die sich büschelig aneinander ordnen. Das Salz wird auf Thon an der Luft getrocknet. Kein Smp.

0,19565 g Substanz gaben 0,0599 g Platin.

Berechnet für $(C_3N_4H_6O \cdot HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	30,56	30,62 %

Das Platindoppelsalz ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

Glyoxalamidoguanidinnitrat.



Das Glyoxalamidoguanidinnitrat entsteht aus Dichloraldehyd und Amidoguanidin. Der Dichloraldehyd wurde in wässriger Lösung aus trichlormilchsaurem Natrium gewonnen.[1]) Zur Darstellung des Glyoxalamidoguanidinnitrats wird Amidoguanidinchlorhydrat mit überschüssiger Dichloraldehydlösung eine Stunde gekocht. Die rothgefärbte concentrirte Lösung scheidet bei längerem Stehen das Chlorhydrat des Glyoxalamidoguanidins in schönen grossen vierseitigen Tafeln aus. Zur Gewinnung des schwerlöslichen Nitrats wird die Lösung mit überschüssiger Salpetersäure versetzt. Der braune, klebrige Niederschlag wird abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Das Nitrat scheidet sich beim Erkalten in weissen Blättchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es analysenrein. Die Ausbeute an Nitrat beträgt circa 90 % der

1) Reisse, Ann. d. Chem. 257, 331.

Theorie. Auch wenn man gleiche Moleküle Dichloraldehyd und Amidoguanidinchlorhydrat in der Kälte stehen lässt, entsteht das Dihydrazon.

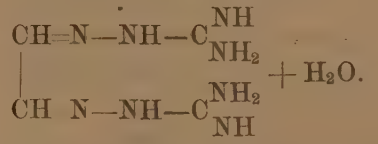
Statt Amidoguanidinchlorhydrat kann man direct das Nitrat nehmen, verfährt aber im Uebrigen ebenso. Schliesslich kann man auch an Stelle von Dichloraldehyd Glyoxal[1]) anwenden. Berechnete Mengen Glyoxal und Amidoguanidinchlorhydrat werden in wässriger Lösung kurze Zeit erwärmt. Man lässt über Nacht stehen. Es wird wie im ersten Falle verfahren, indem man mit Salpetersäure fällt etc. Das Glyoxalamidoguanidinnitrat, auf Thon an der Luft getrocknet, verpufft bei 292°.

0,1370 g Substanz gaben 56,4 ccm N bei B = 724 mm; t = 9,3°; c = 1,14343.

Berechnet für $C_4N_8H_{10}.2HNO_3$:		Gefunden:
N	47,30	47,07 %.

Das Nitrat ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, etwas löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Glyoxalamidoguanidin.



Zur Darstellung der Base wird das reine Nitrat mit überschüssiger circa 15proc. Natronlauge aufgekocht und filtrirt. Das Filtrat scheidet beim Erkalten die Base aus, welche abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Sie bildet lange gelbliche, stark glitzernde Blätter, worauf mikroskopische sechsseitige Prismen sitzen. Die Base, auf Thon an der Luft getrocknet, schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei 265—266°.

I. 0,3564 g Substanz gaben 0,3329 g CO_2 und 0,2112 g H_2O.

II. 0,3483 g Substanz gaben 0,3241 g CO_2 und 0,2058 g H_2O.

0,1423 g Substanz gaben 76,2 ccm N bei B = 712 mm; t = 12,8°; c = 1,1071.

Die Wasserbestimmung ergab nach einstündigem Trocknen bei 120° im Luftbad:

0,7064 g Substanz gaben 0,0675 g H_2O.

1) Es wurde die Natriumsulfitverbindung, aus welcher zu obigem Zwecke durch Erwärmen mit Salzsäure die schweflige Säure ausgetrieben wurde, verwandt.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} + H_2O$:		Gefunden: I	II
C	25,53	25,47	25,38 %
H	6,38	6,58	6,56
N	59,57	59,28	
H_2O	9,57	9,55	

Das Glyoxalamidoguanidin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Die gelbe wässrige Lösung reagirt alkalisch und wird auf Zusatz von Säuren entfärbt. Sie fällt die meisten Metallsalze. So werden Eisen, Mangan, Nickel, Cadmium, Zinn etc. aus ihren Salzlösungen gefällt. Mit Kupfersulfat entsteht eine Kupferverbindung in apfelgrünen mikroskopischen Nadeln. Die übereinstimmenden Analysen zweier Präparate indessen deuteten auf ein Gemisch:

	Gefunden: I	II
Cu	14,39	14,36 %
S	8,99	8,89

Auch mit Kupfernitratlösung entsteht ein grüner Niederschlag. Setzt man die Glyoxalamidoguanidinlösung zur ammoniakalischen oder im Ueberschuss zur Kupfersulfatlösung, so entsteht ein brauner Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine weisse Quecksilberverbindung, mit Silbernitrat eine weisse Silberverbindung. Die Base bildet ein beständiges Nitrit, ein Dichromat, ein Pikrat und ein Acetat. Letzteres Salz fällt, wenn man die Base in heissem Eisessig löst, beim Erkalten aus. Das Pikrat entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung versetzt. Es krystallisirt in gelben mikroskopischen kurzen Nadeln, welche um 315° schmelzen. Das Glyoxalamidoguanidin wird von starken Oxydationsmitteln unter Gasentwickelung angegriffen, dagegen wird es von Reductionsmitteln wie Zinn und Salzsäure nicht verändert. Man kann das Glyoxalamidoguanidin als Osazon auffassen. Es gibt aber die Pechmann'sche Reaction[1]) auf Osazone nicht, weil es kein aromatisches Radikal enthält.

Silberverbindung des Glyoxalamidoguanidins.
$C_4N_8H_{10} . AgNO_3$.

Die heisse wässrige Lösung des Glyoxalamidoguanidins wird zu überschüssiger Silbernitratlösung gesetzt. Der abfiltrirte Niederschlag

1) Ber. 21, 2751.

wird auf Thon im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Silbersalz bildet ein gelbliches, nicht explosives Pulver.

0,3134 g Substanz gaben 0,1000 g Ag.

0,1042 g Substanz gaben 34,1 ccm N bei B = 720 mm; t = 10°; c = 1,1337.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} . AgNO_3$:		Gefunden:
Ag	31,76	31,91 %
N	37,06	37,10

Das Silbersalz ist in Ammoniak löslich. Aus der Lösung in Ammoniak fällt mit Natronlauge ein gelbes Silbersalz, welches durch längeres Kochen grau wird. Mit Salpetersäure versetzt, geht das Silber in Lösung, während sich das unlösliche Glyoxalamidoguanidinnitrat bildet. Dasselbe Silbersalz aber in nicht ganz reinem Zustande bildet sich, wenn man zu überschüssiger schwach ammonikalischer Silbernitratlösung die heisse wässrige Lösung des Glyoxalamidoguanidins setzt. Dieses Silbersalz wurde beim Trocknen grüngelb und die Analyse ergab: 29,93 % Ag; Berechnet: 31,76 % Ag.

Glyoxalamidoguanidinchlorhydrat.

$C_4N_8H_{10} . 2HCl$.

Die Base wird in rauchender Salzsäure heiss gelöst und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in schönen langen Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Salzsäure gewaschen werden. Auf Thon an der Luft getrocknet, schmilzt das Chlorhydrat unter Bräunung bei 277°.

0,4552 g Substanz gaben nach Carius 0,5340 g AgCl.

I. 0,1302 g Substanz gaben 53,2 ccm N bei B = 719 mm; t = 11°; c = 1,1272.

II. 0,1263 g Substanz gaben 50,8 ccm N bei B = 720 mm; t = 8,3°; c = 1,1421.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} . 2HCl$:		Gefunden: I	II
Cl	29,22	29,02 %	
N	46,09	46,06	45,94 %

Das Chlorhydrat ist in Wasser löslich, in Alkohol schwer löslich.

Platindoppelsalz des Glyoxalamidoguanidins.

$(C_4N_8H_{10} . 2HCl)PtCl_4$.

Das Glyoxalamidoguanidinchlorhydrat wird in Wasser gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Das Platinsalz kry-

stallisirt in schönen goldgelben Nadeln, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Das Salz wird im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Kein Smp.

0,3285 g Substanz gaben 0,1108 g Pt

Berechnet für $C_4N_8H_{10} . 2HCl . PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	33,62	33,73 %

Das Platinsalz gibt beim Erhitzen sauere Dämpfe. Es ist in heissem Wasser löslich, woraus es beim Erkalten in langen charakteristischen Nadeln krystallisirt.

Glyoxalamidoguanidinsulfat.

$C_4N_8H_{10} . H_2SO_4 + 4H_2O$.

Die Base wird in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Ist die Lösung concentrirt, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Das Sulfat schmilzt bei 280—281 °.

0,6224 g Substanz gaben 0,4271 g $BaSO_4$.

Die Wasserbestimmung ergab nach dreistündigem Trocknen bei 120 ° im Luftbad:

0,5357 g Substanz gaben 0,1147 g H_2O.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} . H_2SO_4 + 4H_2O$:		Gefunden:
S	9,41	9,42 %
H_2O	21,18	21,41

Das Sulfat ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Glyoxalamidoguanidindichromat.

$C_4N_8H_{10} . H_2Cr_2O_7$.

Die etwas abgekühlte, heisse wässrige Lösung des Glyoxalamidoguanidins wird zu überschüssiger Chromsäurelösung gesetzt. Das Dichromat fällt in mikroskopischen prismatischen Säulen aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Es wird auf Thon an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen verpufft es mit leuchtender Flamme und wurde deshalb zur Analyse mit Schwefelammonium abgeraucht und im Wasserstoffstrom geglüht.

0,4157 g Substanz gaben 0,1634 g Cr_2O_3.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} . H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr 26,99	26,98 %

Bei längerem Erhitzen mit Wasser wird das Dichromat zersetzt.

Glyoxalamidoguanidinnitrit.

$C_4N_8H_{10} . 2HNO_2$.

Zu diesem Präparat wurde Glyoxalamidoguanidinchlorhydrat, welches aus Glyoxal und Amidoguanidin gewonnen wurde, verwandt. Es wird das Dihydrazon in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Das Nitrit fällt in mikroskopischen Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Auf Thon im Exsiccator getrocknet, schmilzt das Nitrit unter Bräunung bei 211 °.

0,1579 g Substanz gaben 73,4 ccm N bei B = 720,5 mm; t = 9,5°; c = 1,137.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} . 2HNO_2$:	Gefunden:
N 53,03	52,85 %

Das Glyoxalamidoguanidinnitrit ist in warmem Wasser löslich, durch Kochen mit Wasser wird es unter Gasentwickelung zersetzt. Die Thatsache, dass mit Salzsäure salpetrige Säure und mit Natronlauge die Base frei gemacht werden, beweist, dass ein Nitrit vorliegt.

Monochloraldehydamidoguanidinnitrat.

$$HNO_3 . \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} C—NH—N=CH—CH_2Cl.$$

Der Monochloraldehyd wurde nach dem ausgezeichneten Verfahren von Fritsch[1]) aus Dichloräther gewonnen. 78,5 Theile Monochloraldehyd werden in Wasser gelöst und in der Kälte zu einer concentrirten Lösung von 137 Theilen Amidoguanidinnitrat gesetzt und sofort filtrirt. Das Condensationsprodukt fällt in weissen salmiakartigen Krystallen aus. Dieselben werden alsbald abgesaugt und gut mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Auf Thon an der Luft getrocknet, schmilzt die Substanz unter starker Gasentwickelung und Bräunung bei 144 °.

1) Habilitationschrift. Marburg 1893.

0,3007 g Substanz gaben 0,1994 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.

0,3157 g Substanz gaben nach Carius 0,2262 g AgCl.

0,1280 g Substanz gaben 39,8 ccm N bei B = 727,5 mm; t = 11,2°; c = 1,1397.

Berechnet für $C_3N_4H_7Cl \cdot HNO_3$:		Gefunden:
C	18,23	18,08 %
H	4,05	4,00
Cl	17,97	17,73
N	35,44	35,44

Das Monochloraldehydamidoguanidinnitrat ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wird es theilweise, durch Kochen mit Wasser vollständig zersetzt, indem es in Glyoxalamidoguanidin übergeht. Durch Kochen mit concentrirter Natronlauge scheidet sich ein braunes Oel ab. Kocht man mit Silbernitratlösung, so bildet sich Chlorsilber. Ammoniakalische Silberlösung wird zuerst rothgelb gefärbt und dann reducirt. Aus Platinchloridlösung wird nach einiger Zeit Platin abgeschieden.

Zur Umwandlung in Glyoxalamidoguanidin werden gleiche Moleküle Amidoguanidinnitrat und Monochloraldehyd in heissem Wasser gelöst und zwei Stunden gekocht. Die Lösung färbt sich roth und riecht stark nach Monochloraldehyd. Die beim Erkalten der Lösung ausfallenden Krystalle werden in heissem Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist die Substanz analysenrein und schmilzt, auf Thon an der Luft getrocknet, bei 292°.

0,4181 g Substanz gaben 0,2488 g CO_2 und 0,1558 g H_2O.

I. 0,1553 g Substanz gaben 65,7 ccm N bei B = 710 mm; t = 10,5°; c = 1,1154.

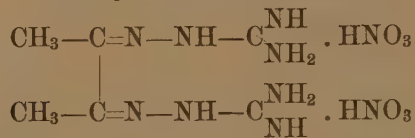
II. 0,15565 g Substanz gaben 64,6 ccm N bei B = 719,5 mm; t = 9,2°; c = 1,1369.

Berechnet für $C_4N_8H_{10} \cdot 2HNO_3$:		Gefunden: I.	II.
C	16,22	16,23 %	
H	4,05	4,14	
N	47,30	47,19	47,19 %

Die Substanz ist nach allen ihren Reactionen identisch mit dem Glyoxalamidoguanidinnitrat.

Infolge dieser leichten Umwandlung des Monochloraldehydamidoguanidinnitrats in das Dihydrazon glückte es nicht, die Base oder das Chlorhydrat des einfachen Hydrazons darzustellen.

Diacetylamidoguanidinnitrat.



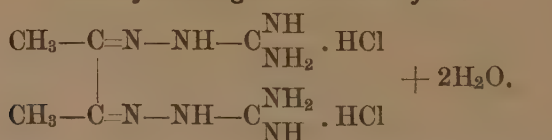
Amidoguanidinnitrat wird in heissem Wasser gelöst und im Ueberschuss zu einer wässrigen Lösung von Diacetyl[1]) gesetzt. Beim Erkalten fällt das Dihydrazon in weissen mikroskopischen Krystallen aus, welche abgesaugt und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Das Nitrat wird auf Thon im Exsiccator getrocknet. Es bräunt sich von etwa 240° an, ohne zu schmelzen.

0,1430 g Substanz gaben 53,8 ccm N bei B = 725 mm; t = 10°; c = 1,1417.

Berechnet für $C_6N_8H_{14}.2HNO_3$:	Gefunden:
N 43,21	42,95 %.

Das Diacetylamidoguanidinnitrat ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

Diacetylamidoguanidinchlorhydrat.



Amidoguanidinchlorhydrat wird in heissem Wasser gelöst und im Ueberschuss zu einer wässrigen Lösung von Diacetyl gesetzt. Das beim Erkalten der Lösung ausfallende Diacetylamidoguanidinchlorhydrat wird zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus es sich in schönen langen Nadeln wie Nitroguanidin abscheidet. Auf Thon an der Luft getrocknet, schmilzt das Salz unter Bräunung bei 308°.

0,4553 g Substanz gaben nach Carius 0,42475 g AgCl.

---

1) Für die Abtretung wässriger Diacetyllösung bin ich Herrn Wedekind zu Dank verpflichtet.

0,1426 g Substanz gaben 45,2 ccm N bei B = 725 mm; t = 7,8°; c = 1,1528.

Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 120° im Luftbad:

0,23975 g Substanz gaben 0,0283 g H_2O.

Berechnet für $C_6N_8H_{14} . 2HCl + 2H_2O$:		Gefunden:
Cl .	23,13	23,08 %
N	36,48	36,54
H_2O	11,73	11,80

Das entwässerte Salz schmilzt ebenfalls bei 308° und geht aus heissem Wasser umkrystallisirt wieder in das wasserhaltige Salz über. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats wird mit Natronlauge die Base, mit Natriumcarbonat ein Carbonat abgeschieden, welches ebenfalls in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten in schönen Nadeln auskrystallisirt. Das Acetat bildet sich, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumacetat versetzt und stehen lässt. Dasselbe krystallisirt in kleinen prismatischen, aneinder gewachsenen vierseitigen Säulen. Ein beständiges Nitrit fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats, wenn man dieselbe mit Natriumnitritlösung versetzt.

Platindoppelsalz des Diacetylamidoguanidinchlorhydrats.

$C_6N_8H_{14} . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$.

Die warme wässrige Lösung des Chlorhydrats wird mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Das Platinsalz krystallisirt in gelben mikroskopischen Nadeln aus, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet werden.

0,20605 g Substanz gaben 0,06235 g Pt.

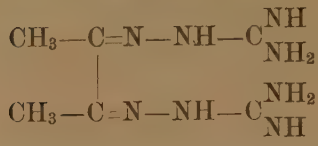
Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 120° im Luftbad:

0,27765 g Substanz gaben 0,01575 g H_2O.

Berechnet für $C_6N_8H_{14} . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pt	30,28	30,26 %
H_2O	5,59	5,67

Das Platinsalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in schönen gelben Nadeln aus. Jedoch tritt dabei unter Abscheidung von Platin geringe Zersetzung ein.

Diacetylamidoguanidin.



Das Chlorhydrat wird in heissem Wasser gelöst, Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt und vor der Kohlensäure der Luft geschützt, über Natronkalk aufbewahrt. Die Base fällt in gelben, kleinen Krystallen, scheinbar Rhomboëdern aus, welche zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und auf Thon über Natronkalk getrocknet werden. Die Base schmilzt unter Aufschäumen bei 248—249°.

0,3080 g Substanz gaben 0,4085 g CO_2 und 0,2019 g H_2O.

0,1054 g Substanz gaben 52,6 ccm N bei B = 716 mm; t = 9,5°; c = 1,1299.

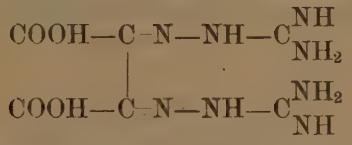
	Berechnet für $C_6N_8H_{14}$:	Gefunden:
C	36,36	36,17 %
H	7,07	7,28
N	56,57	56,39

Das Diacetylamidoguanidin enthält im Gegensatz zum Glyoxalamidoguanidin kein Krystallwasser. Es ist in kaltem Wasser fast, in Alkohol und Aether ganz unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser. Die heisse wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und fällt wie das Glyoxalamidoguanidin die meisten Metallsalze. So werden Magnesium, Zink, Eisen, Nickel, Mangan, Cadmium, Blei, Zinn etc. aus ihren Salzlösungen gefällt. Mit Merkurisalzen entstehen weisse Quecksilberverdindungen, welche im Ueberschuss der Diacetylbase unter Gelbfärbung löslich sind. Mit Merkurosalzen entstehen weisse Quecksilberverbindungen, welche durch Ueberschuss der Diacetylbase schwarz werden. Aus einer Lösung von Ferricyankalium wird ein gelber Niederschlag gefällt. Aus Kupfersulfatlösung fällt eine grüne Kupferverbindung, welche durch Ueberschuss von Diacetylbase braun wird. Dieser braune Niederschlag löst sich beim Kochen mit Wasser und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Ebenso verhält sich das Glyoxalamidoguanidin, nur wird die braune Kupferverbindung beim Kochen nicht gelöst. Ferner gibt die warme wässrige Lösung des Diacetylamidoguanidins mit Silbernitratlösung eine gelbe Silberverbindung, welche in Ammoniak löslich ist. Mit verdünnter Salpetersäure wird derselben das Silber entzogen, während das unlösliche

Diacetylamidoguanidinnitrat zurückbleibt. Die Diacetylbase gibt ausser den schon angeführten Salzen auch ein Sulfat und ein Chromat. Das rothgelbe Chromat bildet sich, wenn man die wässrige Lösung der Base zu Chromsäurelösung setzt. Das Sulfat krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Auch das Diacetylamidoguanidin ist ein Dihydrazon oder Osazon, welches, weil es kein aromatisches Radical enthält, die Pechmann'sche Reaction auf Osazone nicht gibt.

Es gelang nicht, auch wenn man die Diacetyllösung in grossem Ueberschuss anwandte, ein Monohydrazon zu isoliren.

Amidoguanidindioxyweinsäure.



22,4 Theile Amidoguanidinchlorhydrat werden in heissem Wasser gelöst und zu einer lauwarmen Lösung von 26 Theilen dioxyweinsaurem Natrium in verdünnter Salzsäure gesetzt. Beim Erkalten fällt das Chlorhydrat mit freier Base gemengt krystallinisch aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und in warmer verdünnter Natronlauge gelöst. Man giesst die Lösung langsam und unter Umrühren in heisse verdünnte Essigsäure. Die Amidoguanidindioxyweinsäure fällt als weisser Niederschlag aus, der sich besonders, wenn er in der Kälte gefällt wird, wie Stärke verhält. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator auf Thon bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Amidoguanidindioxyweinsäure bräunt sich von circa 230° an, ohne zu schmelzen und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welches sich im Gegensatz zu der Amidoguanidinglyoxylsäure direct bestimmen lässt.

0,5311 g Substanz gaben 0,4724 g CO_2 und 0,2359 g H_2O.

0,1541 g Substanz gaben 51,5 ccm N bei B = 710 mm; t = 7°; c = 1,1325.

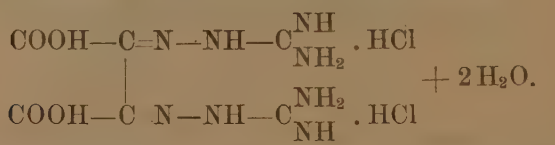
Die Wasserbestimmung ergab nach dreistündigem Trocknen bei 130° im Luftbad:

0,3361 g Substanz gaben 0,0405 g H_2O.

Berechnet für: $C_6N_8H_{10}O_4 + 2H_2O$		Gefunden:
C	24,49	24,26 %
H	4,76	4,93
N	38,10	37,85
H_2O	12,24	12,05

Die Amidoguanidindioxyweinsäure ist in den organischen Lösungsmitteln sowie in Salpetersäure unlöslich, löslich dagegen in verdünnter Salzsäure und besonders in Alkalien. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure lieferte einen schmutzigbraunen Körper, der in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist. Die wässrige Lösung dieses Körpers gibt mit Natronlauge keine Fällung. Es glückte mir nicht, einen Methylester der Amidoguanidindioxyweinsäure zu gewinnen. Suspendirt man dieselbe in Methylalkohol und leitet Salzsäuregas ein, so tritt keine Lösung ein.

Salzsaure Amidoguanidindioxyweinsäure.



$$\begin{array}{l} COOH-C=N-NH-C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}.HCl \\ \quad\quad\;\; | \\ COOH-C\;\;N-NH-C\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}.HCl \end{array} + 2\,H_2O.$$

Die Amidoguanidindioxyweinsäure wird in verdünnter Salzsäure heiss gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird mit rauchender Salzsäure versetzt, worauf beim Erkalten das Chlorhydrat krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und auf Thon mehrere Tage an der Luft gut getrocknet, weil es leicht Feuchtigkeit zurückbehält, während es im Vacuumexsiccator Krystallwasser verliert. Das Chlorhydrat schmilzt unter Bräunung bei 235°.

0,3423 g Substanz gaben 0,2640 g Ag Cl.

Die Wasserbestimmung ergab nach dreistündigem Trocknen bei 130° im Luftbad:

0,2590 g Substanz gaben 0,0256 g H_2O.

	Berechnet für: $C_6N_8H_{10}O_4 . 2\,HCl + 2\,H_2O$	Gefunden:
Cl	19,35	19,08 %
H_2O	9,81	9,88

Die salzsaure Amidoguanidindioxyweinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich, unlöslich in Alkohol.

Amidoguanidindioxyweinsaures Calcium.

$$C_6N_8H_8O_4Ca + 4\,H_2O.$$

296 Theile Amidoguanidindioxyweinsäure werden in heissem Wasser suspendirt und 74 Theile Calciumhydroxyd eingetragen. Man filtrirt heiss und versetzt das Filtrat mit Alkohol. Man lässt über Natronkalk im

Exsiccator auskrystallisiren. Das Calciumsalz scheidet sich in weissen Nädelchen ab. Man krystallisirt zweimal um, indem man in heissem Wasser löst und zum Filtrat Alkohol setzt. Das Salz wird über Natronkalk auf Thon getrocknet.

0,4923 g Substanz gaben 0,0750 g CaO.

Berechnet für: $C_6N_8H_8O_4Ca + 4H_2O$		Gefunden:
Ca	10,87	10,88 %

Das Calciumsalz enthält 4 Moleküle Krystallwasser. Indessen lässt sich die Wasserbestimmung nicht direct ausführen. Bei 110° im Luftbad tritt unter Ammoniakentwickelung Zersetzung ein. Das Calciumsalz ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Amidoguanidindioxyweinsaures Silber.

$C_6N_8H_8O_4Ag_2 + 2H_2O$.

Das Calciumsalz wird in Wasser gelöst, filtrirt und Silbernitratlösung im Ueberschuss zugesetzt. Der weisse Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen und wird deshalb zur Analyse mit Schwefelammonium abgeraucht und im Wasserstoffstrom reducirt.

0,2401 g Substanz gaben 0,10235 g Ag.

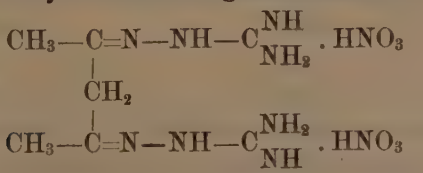
Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 110° im Luftbad:

0,2003 g Substanz gaben 0,0141 g H_2O.

Berechnet für $C_6N_8H_8O_4Ag_2 + 2H_2O$:		Gefunden:
Ag	42,52	42,63 %
H_2O	7,09	7,04

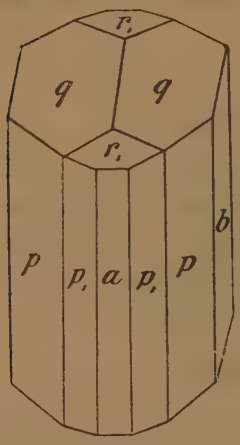
Zieht man das entwässerte Silbersalz mit verdünnter Salpetersäure aus, so geht das Silber in Lösung, während Amidoguanidindioxyweinsäure ungelöst bleibt.

Acetylacetonamidoguanidinnitrat.



Eine concentrirte Lösung von 274 Theilen Amidoguanidinnitrat wird in der Kälte mit einer wässrigen Lösung von 100 Theilen Acetylaceton

versetzt und filtrirt. Man lässt über Nacht stehen. Das Dihydrazon scheidet sich in grossen, rhombischen, durchsichtigen Krystallen ab, welche ich im mineralogischen Institut des Herrn Prof. Dr. P. Groth gemessen habe. Die Messung ergab:



Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}9771 : 1 : 0{,}5262.$

Beobachtete Formen: $a = \infty\bar{P}\infty\,(100)$, $b = \infty\breve{P}\infty\,(010)$, $p = \infty P\,(110)$, $q = \breve{P}\infty\,(011)$, dazu oft das Makrodoma $r_1 = 2\bar{P}\infty\,(201)$ und bisweilen Andeutungen des makrodiagonalen Prismas $p_1 = \infty\bar{P}2\,(120)$. Die Krystalle erscheinen entweder tafelförmig durch Vorwalten des Makropinakoids $a = (100)$ oder von prismatischem Habitus, wie die Figur anzeigt.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$88^0\ 40'$*	
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$55\ 30^1/_2$*	
$r_1 : r_1 = (201) : (\bar{2}01) =$	$94\ 9^1/_2$	$94^0\ 5'$
$p_1 : a = (120) : (100) =$	$26\ 19$	$26\ 2^1/_2$
$q : p = (011) : (110) =$	$70\ 39$	$70\ 33$

Spaltbarkeit nach (001) sehr unvollkommen, nach (010) etwas unvollkommen, aber deutlich. Optische Axenebene (001).

Der Schmelzpunkt der Krystalle wird durch Einschluss von Mutterlauge etwas herabgedrückt. Zur Analyse werden dieselben desshalb gepulvert, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet. So schmilzt die Substanz unter Aufschäumen bei 197—199°.

0,3678 g Substanz gaben 0,3330 g CO_2 und 0,17765 g H_2O.

0,1243 g Substanz gaben 46,5 ccm N bei B = 712 mm; t = 11,8° c = 1,1121.

Berechnet für $C_7N_8H_{16}.2HNO_3$:		Gefunden:
C	24,85	24,69 %
H	5,33	5,37
N	41,42	41,60

Das Acetylacetonamidoguanidinnitrat ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich, leicht löslich in heissem Wasser. Kocht man das Dihydrazon mehrere Stunden mit Wasser, so wird es vollständig unter Abspaltung von Amidoguanidinnitrat in Dimethyl-

pyrazolcarbonamidinnitrat übergeführt. Das Dihydrazon reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung allmählich.

Besonders schöne glashelle Krystalle des Dihydrazons bildeten sich, als gleiche Moleküle Amidoguanidinnitrat und Acetylaceton unter Vermeidung von Erwärmung und in nicht zu concentrirten Lösungen zusammengebracht wurden. Die Krystalle erwiesen sich durch die Messung identisch mit den obigen rhombischen Krystallen:

	Gemessen:
$p : p = (110) : (110) =$	$88^0\ 38'$
$q : q = (011) : (011) =$	$55\ \ 32$
$r_1 : r_1 = (201) : (\bar{2}01) =$	$94\ \ 27$

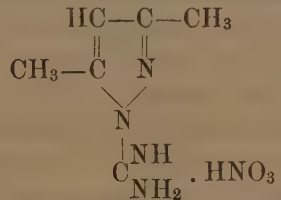
Auch die Spaltbarkeit ist dieselbe. Das Makropinakoid a ist vorherrschend.

Jedoch sind die Krystalle chemisch unrein und zwar scheinbar durch Einschluss des Pyrazolderivates. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt unter 100^0. Die Analyse ergab:

Berechnet für das		Gefunden:
Dihydrazon:	Pyrazolderivat:	
24,85	35,82	28,92 %
5,33	5,47	6,12
41,42	34,83	32,95

Auch diese unreinen Krystalle gehen durch Kochen mit Wasser vollständig in das Dimethylpyrazolamidinnitrat über.

3-5-Dimethylpyrazol-1-carbonamidinnitrat.



Eine concentrirte Lösung von 137 Theilen Amidoguanidinnitrat wird mit einer wässrigen Lösung von 100 Theilen Acetylaceton versetzt, kurze Zeit erwärmt und der Krystallisation überlassen. Das Dimethylpyrazolcarbonamidinnitrat bildet schöne glashelle Krystalle, welche bei 168^0 schmelzen.

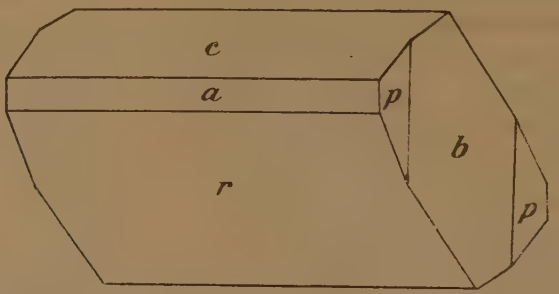
Die krystallographische Messung ergab folgendes Resultat:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2{,}2873 : 1 : 2{,}4752$$

$$\beta = 69^0\ 18'.$$

Beobachtete Formen: $r = \breve{P}\infty(101)$, $c = 0P(001)$, $p = \infty P(110)$, $b = \infty\breve{P}\infty(010)$, dazu bisweilen Andeutungen des Orthopinakoids



$a = \infty\breve{P}\infty(100)$. Die Krystalle sind farblos und durchsichtig und von prismatischem Habitus.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110) : (\bar{1}10) =$	50° 6′*	
$p : c = (110) : (001) =$	98 36½*	
$r : c = (10\bar{1}) : (001) =$	121 23*	
$r : p = (10\bar{1}) : (\bar{1}10) =$	105 0,5	104° 58′
$c : a = (001) : (100) =$	69 20	69 18
$r : a = (10\bar{1}) : (100) =$	52 19	51 5
$r : b = (10\bar{1}) : (010) =$	89 47	90

Die Krystalle zeigen ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Optische Axenebene = Symmetrieebene. Infolge strahlenförmiger Verwachsung sind die Krystalle meist nur an einem Ende ausgebildet.

Besser gewinnt man das Dimethylpyrazolcarbonamidinnitrat, wenn man obige Lösung der Componenten drei Stunden am Rückflusskühler kocht und sodann auf dem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol bis zur reichlichen Krystallausscheidung eindampft. Das abgeschiedene Amidinnitrat wird zweimal aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Es bildet, auf diese Weise dargestellt, schöne weisse Nadeln, welche unter Aufschäumen bei 168° schmelzen.

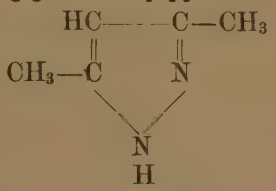
0,35765 g Substanz gaben 0,46915 g CO_2 und 0,1785 g H_2O.

0,11245 g Substanz gaben 35,7 ccm N bei $B = 710$ mm; $t = 13°$; $c = 1{,}1029$.

Berechnet für $C_6N_4H_{10} . HNO_3$:	Gefunden:
C 35,82	35,78 %
H 5,47	5,55
N 34,83	35,01

Das Dimethylpyrazolcarbonamidinnitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Es gibt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ein weisses Silbersalz, welches auch im Ueberschuss von Ammoniak unlöslich ist. Das Pikrat krystallisirt in mikroskopischen Nadeln. Die freie Base und das Chlorhydrat sind in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich und deshalb schwer zu isoliren.

3-5 Dimethylpyrazol.



Das Dimethylpyrazolcarbonamidinnitrat wird mit 20proc. Natronlauge am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht. Das Amidinnitrat geht in Lösung und nach einiger Zeit entwickelt sich Ammoniak mit anhaftendem Pyridingeruch. Das Dimethylpyrazol sammelt sich als Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu blättrigen Krystallen. Man verdünnt mit Wasser, wobei das Dimethylpyrazol in Lösung geht, und schüttelt zwei- bis dreimal mit Aether aus. Man lässt den Aether verdunsten und krysallisirt das zurückbleibende Dimethylpyrazol zweimal aus heissem Ligroin um. Es bildet grosse weisse Blätter mit Perlmutterglanz, welche, auf Thon an der Luft getrocknet, bei 106—107 ° schmelzen.

0,33935 g Substanz gaben 0,7756 g CO_2 und 0,2582 g H_2O.

0,1443 g Substanz gaben 36,7 ccm N bei B = 722 mm; t = 10 °; c = 1,1369.

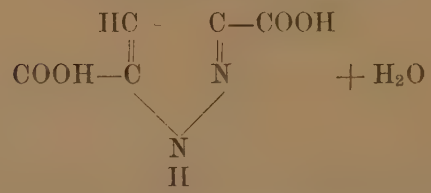
Berechnet für $C_5N_2H_8$:		Gefunden:
C	62,50	62,33 %
H	8,33	8,45
N	29,17	28,91

Das Dimethylpyrazol ist in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Ligroin löslich, unlöslich in kaltem Ligroin, mit Wasserdämpfen flüchtig und von pyridinartigem Geruch. Das Dimethylpyrazol erweist sich in allen seinen Reactionen identisch mit dem 3-5 Dimethylpyrazol, welches Marchetti aus dem 1 Phenyl-3-5-dimethylpyrazol durch Abspaltung der Phenylgruppe gewann.[1])

1) Siehe Einleitung.

Man kann das Dimethylpyrazol auch direct aus Amidoguanidinnitrat und Acetylaceton gewinnen, ohne erst das Dimethylcarbonamidinnitrat zu isoliren, wenn man die Lösung der Componenten nach der Condensation mit Natronlauge versetzt, zwei Stunden kocht, ausäthert etc. Die Ausbeute an Dimethylpyrazol ist in diesem Falle quantitativ, jedoch lässt es sich nicht so leicht rein gewinnen, als wenn man das Zwischenprodukt isolirt.

3-5 Pyrazoldicarbonsäure.



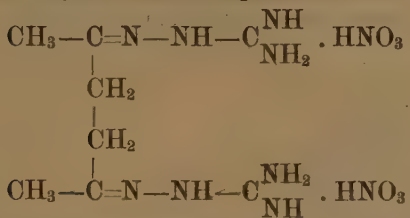
Das Dimethylpyrazol wird in Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Einleiten von Kohlensäure lässt man die heiss gesättigte Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganats unter stetem Umschütteln langsam zufliessen. Es findet nur geringe Gasentwickelung statt. Das Filtrat vom abgeschiedenen Braunstein wird nach Marchetti weiter auf Pyrazoldicarbonsäure verarbeitet. Die reine Dicarbonsäure bildet feine, lange Nadeln, die, auf Thon an der Luft getrocknet, bei 288° unter Zersetzung schmelzen.

0,3233 g Substanz gaben 47,2 cmm N bei B = 711 mm; t = 14°; c = 1,0996.

Berechnet für $C_5N_2H_4O_4 + H_2O$:	Gefunden:
N 16,09	16,05 %

Die Pyrazoldicarbonsäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser. Die Oxydation nahm nur einige Stunden in Anspruch. Leitete ich jedoch keine Kohlensäure ein, so war die Oxydation ebenfalls innerhalb einiger Stunden beendet. Es fand aber starke Gasentwickelung statt, wenn ich das Kaliumpermanganat in fester Form eintrug und ich erhielt nur Oxalsäure. Es wurden dabei 10 g Dimethylpyrazol mit 400 ccm Wasser und 100 g Natronlauge (10 %) versetzt und mit 75 g Permanganat oxydirt.

Acetonylacetonamidoguanidinnitrat.



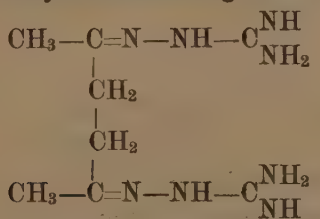
274 Theile Amidoguanidinnitrat werden in heissem Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung von 114 Theile Acetonylaceton[1]) gesetzt. Aus der Lösung fällt beim Erkalten das Dihydrazon aus, welches abgesaugt und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wird. Es bildet weisse mikroskopische Tafeln, welche, auf Thon an der Luft getrocknet, unter Bräunung bei 239—240° schmelzen. Die Ausbeute an Dihydrazon ist quantitativ.

0,1560 g Substanz gaben 54,2 ccm N bei B = 719 mm; t = 9°; c = 1,1371.

Berechnet für $C_8N_8H_{18} . 2 HNO_3$:	Gefunden:
N 39,77	39,51 %

Das Acetonylacetonamidoguanidinnitrat ist in kaltem Wasser ein wenig, in heissem Wasser leicht löslich.

Acetonylacetonamidoguanidin.



Das Nitrat wird in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge die Base freigemacht. Nach dem Erkalten setzt man einen Ueberschuss von Natronlauge hinzu und lässt, vor der Kohlensäure der Luft geschützt, über Natronkalk stehen. Die abgeschiedene Dihydrazonbase ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser analysenrein. Sie bildet kleine gelbe prismatische Krystalle, welche, auf Thon über Natronkalk getrocknet, unter Aufschäumen bei 224—225° schmelzen.

1) Das Acetonylaceton wurde nach Knorr aus Diacetbernsteinsäureester durch Einwirkung von Natronlauge gewonnen. Ber.: 22. 169. 2100.

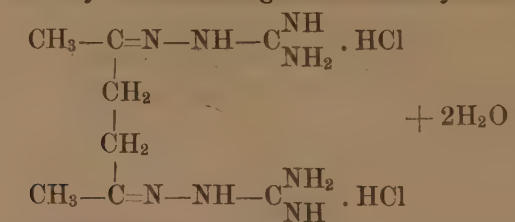
0,3716 g Substanz gaben 0,5762 g CO_2 und 0,2702 g H_2O.

0,1403 g Substanz gaben 62,1 ccm N bei B = 718 mm; t = 13°; c = 1,1155.

Berechnet für $C_8N_8H_{18}$:		Gefunden:
C	42,48	42,29 %
H	7,96	8,08
N	49,56	49,37

Das Acetonylacetonamidoguanidin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und fällt wie das Glyoxal- und Diacetylamidoguanidin die meisten Metallsalze. So werden Magnesium, Eisen, Mangan, Cadmium, Blei, Zinn etc. aus ihren Salzlösungen gefällt. Mit Quecksilbersalzen entstehen weisse Quecksilberverbindungen, mit Silbernitrat ein gelbes Silbersalz. Eine Lösung von Kupfersulfat wird durch Zusatz der wässrigen Lösung der Dihydrazonbase zuerst blau und bei Ueberschuss der Base grün gefärbt, ohne dass eine Fällung eintritt. Auch dieses Dihydrazon gibt die Osazonreaction nicht. Das Acetonylacetonamidoguanidin entsteht ebenfalls, wenn man gleiche Moleküle Amidoguanidinnitrat und Acetonylaceton in wässrigen Lösungen in der Kälte condensirt.

Acetonylacetonamidoguanidinchlorhydrat.



221 Theile Amidoguanidinchlorhydrat werden in heissem Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung von 114 Theile Acetonylaceton gesetzt. Beim Erkalten fällt das Chlorhydrat aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser analysenrein ist und auf Thon an der Luft getrocknet wird. Das Chlorhydrat schmilzt unter Bräunung bei 256—258°.

0,3201 g Substanz gaben nach Carius 0,2714 g AgCl.

0,15895 g Substanz gaben 46,2 ccm N bei B = 729 mm; t = 9,8°; c = 1,1491.

Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 110° im Luftbad:

0,3114 g Substanz gaben 0,0335 g H_2O.

Berechnet für $C_8N_8H_{18} . 2HCl + 2H_2O$:		Gefunden:
Cl	21,19	20,98 %
N	33,43	33,40
H_2O	10,75	10,76

Das Acetonylacetonamidoguanidinchlorhydrat ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heissem Wasser. Aus der wässrigen Lösung fällt mit Natriumcarbonat ein Carbonat von Smp. 199 ° aus.

Platindoppelsalz des Acetonylacetonamidoguanidinchlorhydrats.

$C_8N_8H_{18} . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$.

Das Chlorhydrat wird in heissem Wasser gelöst. Man lässt etwas erkalten und setzt die Lösung zu überschüssiger Platinchloridlösung. Das Platinsalz fällt in mikroskopischen gelben Nädelchen aus, welche sofort abgesaugt werden, da sonst nach einiger Zeit Zersetzung unter Gasentwickelung und Bräunung eintritt. Das Platinsalz wird auf Thon an der Luft getrocknet.

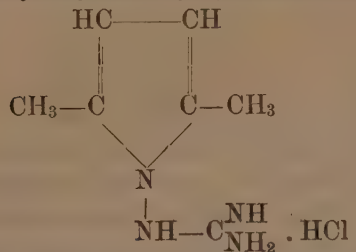
0,1713 g Substanz gaben 0,0496 g Pt.

Die Wasserbestimmung ergab nach zweistündigem Trocknen bei 110 ° im Luftbad:

0,3051 g Substanz gaben 0,0163 g H_2O.

Berechnet für $C_8N_8H_{18} . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pt	29,02	28,96 %
H_2O	5,36	5,34

n-Guanyl-1-4-dimethylpyrrolchlorhydrat.



Gleiche Moleküle Amidoguanidinchlorhydrat und Acetonylaceton werden in alkoholischer Lösung unter geringem Wasserzusatz $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die rothe Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt und das Chlorhydrat mit Ligroin ausgefällt. Das abfiltrirte Chlorhydrat wird auf Thon von Schmieren befreit, in wenig absolutem Alkohol heiss gelöst und mit Ligroin

gefällt. Es bildet schwach gelbliche blättrige Krystalle, welche auf Thon an der Luft getrocknet, bei 244—245° schmelzen.

0,4109 g Substanz gaben nach Carius 0,3108 g AgCl.

0,1621 g Substanz gaben 42,8 ccm N bei B = 722 mm; t = 12,3°; c = 1,1252.

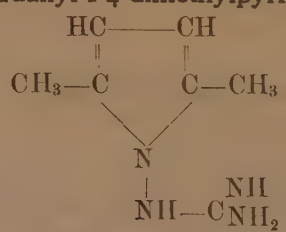
	Berechnet für $C_7N_4H_{12}$. HCl:	Gefunden:
Cl	18,83	18,71 %
N	29,71	29,71

Das Guanyldimethylpyrrolchlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Ligroin, Aether und Benzol. Es glückte mir nicht den Carbonamidinrest abzuspalten um zum n-Amidodimethylpyrrol zu gelangen. Sowohl fünfstündiges Kochen mit 20procentiger Natronlauge als auch vierstündiges Kochen in methylalkoholischer Lösung mit methylalkoholischem Kali lässt das Guanyldimethylpyrrol fast vollständig unverändert. Es ist nur äusserst schwache Ammoniakentwickelung zu bemerken. Die auf diese Weise gewonnene und aus Benzol umkrystallisirte Base ergab an Stickstoff bei der Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_7N_4H_{12}$:
N 36,34	36,84 %

Schliesst man das Chlorhydrat im Rohr mit Wasser ein und erhitzt zwei Stunden auf 160°, so tritt Rothfärbung ein. Es bleibt aber das Chlorhydrat im Uebrigen unangegriffen.

n-Guanyl-1-4-dimethylpyrrol.



Das Chlorhydrat wird mit etwas mehr als der berechneten Menge 30procentiger Natronlauge in einer Reibschale verrieben und auf Thon eingetrocknet. Man zieht die Base mit heissem absoluten Alkohol aus und dampft den Auszug auf dem Wasserbade ein. Die Base ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol analysenrein und wird auf Thon im Exsiccator getrocknet. Sie bildet schwach gelb gefärbte kleine Blätter, welche bei 151° schmelzen.

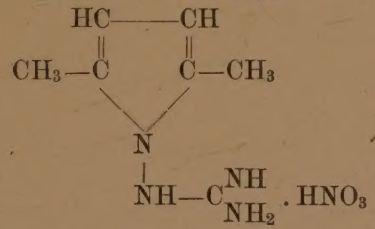
0,1417 g Substanz gaben 0,2865 g CO_2 und 0,1045 g H_2O.

0,1420 g Substanz gaben 47,4 ccm N bei B = 711 mm; t = 12°; c = 1,1095.

Berechnet für $C_7N_4H_{12}$		Gefunden:
C	55,26	55,14 %
H	7,89	8,19
N	36,84	37,03

Das Guanyldimethylpyrrol ist leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin und Aether. Es gibt die Fichtenspanreaction schwach aber deutlich, reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung erst beim Kochen und gibt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Auch Mineralsäuren färben die Lösung des Guanyldimethylpyrrols allmählich roth. Es wird aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Natronlauge abgeschieden, sammelt sich aber auf der Oberfläche der Lauge beim Kochen als braunes Oel, welches beim Erkalten zu blättrigen Krystallen erstarrt.

n-Guanyl-1-4-dimethylpyrrolnitrat.



Gleiche Moleküle Amidoguanidinnitrat und Acetonylaceton werden in alkoholischer Lösung unter geringem Wasserzusatz zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man dampft auf dem Wasserbade ein und befreit das Nitrat durch Trocknen auf Thon von den Schmieren. Nach mehrmaligem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether ist das Nitrat analysenrein. Es bildet ein weisses Pulver, welches, auf Thon an der Luft getrocknet, bei 188° schmilzt.

Die Analyse des Nitrats lieferte folgendes Resultat:

0,0838 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei B = 716,5 mm; t = 8,5°; c = 1,1356.

Berechnet für $C_7N_4H_{12}.HNO_3$:		Gefunden:
N	32,56	32,25 %

Das Guanyldimethylpyrrolnitrat ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich.